

PAT-NO: JP407216101A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 07216101 A

TITLE: NEW HIGHLY WATER-ABSORPTIVE SHAPE-MEMORIZING  
MATERIAL

PUBN-DATE: August 15, 1995

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

NAKURA, MASANORI

TAKAHARA, KAZUAKI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

TERUMO CORP

NAKURA MASANORI

COUNTRY

N/A

N/A

APPL-NO: JP04126042

APPL-DATE: May 19, 1992

INT-CL (IPC): C08J003/24, A61L015/60 , A61L027/00 , B01J013/00 ,  
C08L029/04 , C08L029/04 , C08L029/04 , C08L029/04 , D01F006/14 ,  
D01F006/50

ABSTRACT:

PURPOSE: To improve speed of water absorption, rate of water absorption and light transmittance by agglomerating a high concn. mixed water soln. contg. a specified PVA and other water-soluble high polymer, dehydrating it and swelling it again with water.

CONSTITUTION: A PVA with a degree of polymerization of 500-4,000, a degree of saponification of 90% or higher and a repeating unit of (CH<sub>2</sub>-CH(SB)-CH<sub>2</sub>-CH(OH)) in an amount of 85-60wt.% and 15-40wt.% other water-soluble polymer with a average MW of 1,000-300,000 are dissolved in water to obtain a high concn. mixed water soln. with a concn. of 8-40wt.%. An agglomeration is obtained by heating and pressurizing this water soln. in an autoclave in the

presence of  
steam, under a pressure of 1.2-5.0atm. at 105-150&deg;C for 30-120  
min. After  
this agglomerate is dried in air and is dehydrated, it is swollen again  
with  
water to obtain a dried product of a strong rubbery polymer blend  
hydrogel.  
After this dried product is uniaxially or biaxially drawn, it is fixed  
under  
the drawn condition and is dried to obtain a shape-memorizing material.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-216101

(43) 公開日 平成7年(1995)8月15日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 3/24	C E X Z			
A 6 1 L 15/60				
27/00	P			
B 0 1 J 13/00	E			

A 6 1 F 13/ 18 3 0 7 A  
審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平4-126042

(22) 出願日 平成4年(1992)5月19日

(71) 出願人 000109543

テルモ株式会社

東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目44番1号

(71) 出願人 592106683

奈倉 正宜

長野県上田市大字築地744番地5

(72) 発明者 奈倉 正宜

長野県上田市大字築地744番地5

(72) 発明者 高原 和明

神奈川県足柄上郡中井町井ノ口1500番地

テルモ株式会社内

(54) 【発明の名称】 新規な高吸水形状記憶材料

(57) 【要約】

【構成】500～4,000の重合度及び90%以上のケン化度を有するポリビニルアルコールと、その他の水溶性高分子との高濃度混合水溶液を、水蒸気の下に1.2～5.0気圧の圧力で105～150℃の温度に保持することにより得られる高含水高分子ブレンドヒドロゲルの乾燥物及び延伸乾燥物。

【効果】吸水に優れ、吸収した水を高分子との結合水とするため弾性に優れ、特に延伸乾燥物からなる形状記憶材料は吸水により、収縮するので、おむつ、生理用品、携帯用トイレ等の吸水剤、シール材、親水性のコート材、保水材、アクチュエーター等として有用である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 500～4,000の重合度及び90%以上のケン化度を有する $-(CH_2-CH(OH))-$ の繰り返し単位を主として有するポリビニルアルコールと、その他の水溶性高分子との高濃度混合水溶液を、水蒸気の下に1.2～5.0気圧の圧力で105～150℃の温度に保持し、得られる凝集物を脱水後、水にて再膨潤することにより得られる強靱なゴム状を呈する高分子ブレンドヒドロゲルの乾燥物。

【請求項2】 500～4,000の重合度及び90%以上のケン化度を有する $-(CH_2-CH(OH))-$ の繰り返し単位を主として有するポリビニルアルコールと、その他の水溶性高分子との高濃度混合水溶液を、水蒸気の下に1.2～5.0気圧の圧力で105～150℃の温度に保持することにより得られる強靱なゴム状を呈する高分子ブレンドヒドロゲルの延伸乾燥物からなる形状記憶材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は高分子ブレンドヒドロゲル乾燥物及び高分子ブレンドヒドロゲルの延伸乾燥物からなる形状記憶材料に関するものである。詳しく述べると吸水速度が極めて速く吸水率が高い高分子ブレンドヒドロゲル乾燥物及び吸水速度が極めて速く吸水率が高く、吸水の際に収縮する高分子ブレンドヒドロゲル延伸乾燥物からなる形状記憶材料に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、ポリビニルアルコールの高濃度水溶液を繰り返し凍結及び解凍することにより強靱な高含水ヒドロゲルが製造可能であることは知られている（特開昭57-130,543号）。この強靱なヒドロゲル形成の原因は、主に凍結及び解凍を繰り返すことにより、ポリビニルアルコール分子間の水分子が結合水に変化し、これがヒドロゲル中の架橋点の役割をはたしていることも知られている。この種の強靱な高含水ヒドロゲルは、広範囲な生体材料としての用途に供されつつある。

【0003】また、ポリビニルアルコール水溶液にその他の水溶性高分子を大気圧下で、かつ100℃以下の温度で混合することによりゲルが形成されることも知られている〔高分子化学第17巻第273～278（1960年）〕。しかしながら、このようにして製造されたゲルを固体材料として利用する試みは、全くなされてない。その理由は、高分子ブレンド繊維を製造することを目的とする中でゲルが生成し、このゲルは繊維の紡糸液にとっては、形成されない方が良いものと考えられたためと思われる。

【0004】また、本発明者らは、既に加熱加圧下でポリビニルアルコールとその他の水溶性高分子をブレンドすることで高含水で且つ高弾性のポリビニルアルコール系ブレンドゲルを得られることを見出し（特開平3-

161046号）、人工皮膚用薄膜、ソフトコンタクトレンズあるいは人工関節等への利用を示唆した。

【0005】しかしながら、強靱なゴム弾性、高含水性、光透過性、酸素透過性等有用な特性を有する加熱加圧高分子ブレンドヒドロゲルの更なる利用方法の開発が望まれていた。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】したがって本発明の目的は強靱なゴム弾性、高含水性、光透過性、酸素透過性等有用な特性を有する加熱加圧高分子ブレンドヒドロゲルの新たな活用方法を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】これらの目的は、500～4,000の重合度及び90%以上のケン化度を有する $-(CH_2-CH(OH))-$ の繰り返し単位を主として有するポリビニルアルコールと、その他の水溶性高分子との高濃度混合水溶液を、水蒸気の下に1.2～5.0気圧の圧力で105～150℃の温度に保持し、得られる凝集物を脱水後、水にて再膨潤することにより得られる強靱なゴム状を呈する高分子ブレンドヒドロゲルの乾燥物から構成される本発明によって達成される。これらの目的は、また、500～4,000の重合度及び90%以上のケン化度を有する $-(CH_2-CH(OH))-$ の繰り返し単位を主として有するポリビニルアルコールと、その他の水溶性高分子との高濃度混合水溶液を、水蒸気の下に1.2～5.0気圧の圧力で105～150℃の温度に保持し、得られる凝集物を脱水後、水にて再膨潤することにより得られる強靱なゴム状を呈する高分子ブレンドヒドロゲルの延伸乾燥物からなる形状記憶材料で構成される本発明によって達成される。

【0008】本発明はまた、該ポリビニルアルコールと該他の水溶性高分子との混合比が85:15～60:40である。高分子ブレンドヒドロゲルの乾燥物あるいは延伸乾燥物からなる形状記憶材料である。

【0009】本発明はさらに、該他の水溶性高分子の重量平均分子量が1,000～300,000である高分子ブレンドヒドロゲルの乾燥物あるいは延伸乾燥物からなる形状記憶材料である。

【0010】本発明はまた、該他の水溶性高分子がポリエチレングリコールまたはポリアミノ酸またはその塩である高分子ゲルの乾燥物あるいは延伸乾燥物からなる形状記憶材料である。

【0011】本発明で用いられるポリビニルアルコールは、重合度500～4,000、好ましくは1,000～2,000、最も好ましくは1,300～1,700であり、またケン化度が90%以上、好ましくは95%以上であり、 $-(CH_2-CH(OH))-$ の繰り返し単位を主として有してなるものである。

【0012】このポリビニルアルコールに混合される他

の水溶性高分子としては、例えばポリエチレングリコール、ポリアクリル酸またはその塩、アクリル酸-アクリルアミド共重合体またはその塩、ポリアリルアミン、ポリアクリルアミド、ポリグルタミン酸塩等のポリアミノ酸塩、アルギン酸塩、ペクチン酸、カルボキシメチルセルロース等の天然または半合成のカルボン酸塩、ポリビニルピロリドン等がある。これらの水溶性高分子は、重量平均分子量が1,000~300,000、好ましくは2,000~200,000である。該ポリビニルアルコールと該他の水溶性高分子との重量比は、85:15~60:40、好ましくは80:20~70:30である。即ち、該重量比の範囲外ではゴム状高分子ブレンドヒドロゲルの収率が低くなるからである。これらのポリビニルアルコールと他の水溶性高分子との混合物は水溶液として用いられるが、その濃度は8~40重量%、好ましくは10~35重量%である。

【0013】本発明においてポリビニルアルコール水溶液の濃度を高くする理由は、ポリビニルアルコールと水との混合比を、存在する水の大半が結合水となるようにし、これにより高分子間の架橋密度を増加させるためである。この結果、非晶ゴム化が促進されることが期待される。

【0014】高含水高分子ブレンドヒドロゲルの製造は、特開平3-161046号に示す通りである。即ち、ポリビニルアルコールと他の水溶性高分子との所定濃度の混合水溶液を作り、ついて該混合水溶液をオートクレーブに入れ、水蒸気の存在下1.2~5.0気圧、好ましくは1.5~3.7気圧、かつ105~150℃、好ましくは110~140℃の温度で30~120分、好ましくは45~90分間加熱加圧して行なわれる。

【0015】本発明においてオートクレーブを用いる理由、即ち水蒸気の存在下に加圧加熱する理由は、高濃度ポリビニルアルコール水溶液が大気圧下においては、水の沸点である100℃付近まで加熱しても溶解しにくいのにに対して、オートクレーブを用いることにより高温高圧とすれば容易に溶解させることが可能となるためであり、かつまたポリビニルアルコールにその他の水溶性高分子をブレンドする際、両者の相互拡散を容易とし、強固な高分子間相互作用による高分子間コンプレックスを形成させ、このコンプレックスに架橋点の役割を果たせるためでもある。これらの作用の相乗効果により強靱なゴム状高分子ブレンドヒドロゲルが形成されるものと思われる。

【0016】本発明の高分子ブレンドヒドロゲルの乾燥物は、上記のように作成した高分子ブレンドヒドロゲルを公知の乾燥方法で乾燥、例えば風乾することによって得られる。また、本発明の高分子ブレンドヒドロゲルの延伸乾燥物からなる形状記憶材料は、作成した高分子ブレンドヒドロゲルを公知の方法で1軸もしくは2軸延伸し、延伸した状態で固定し、公知の乾燥方法で乾燥する

ことによって得られる。このようにして得られる高分子ブレンドヒドロゲル乾燥物及び延伸乾燥物からなる形状記憶材料は、各種形状に加工することが可能である。例えば、板状、フィルム状、糸状、中空糸、粉末等にすることができる。

【0017】中空糸状にする場合には、ポリビニルアルコールと他の水溶性高分子との所定濃度の混合水溶液を前述のように加熱加圧し、得られた溶液を紡糸し水で膨潤することにより得られ、物質透過用分離膜や人工血管への利用も可能である。この中空糸を乾燥する際、延伸固定下で行うと、吸水の際収縮が生じ、もとの形状に戻るため透析器として成型後通水すれば膨潤による弛みもなく都合が良い。

【0018】しかもこの中空糸膜は $\mu\text{m}$ オーダーの蜂の巣状構造を持ちかなり大きなサイズの粒状物を除去可能である。

【0019】延伸固定後の乾燥物は上述のように吸水により収縮し、もとの形状を示すのでアクチュエーターとしての利用も可能である。この様な収縮の原因はゲルの構造に由来するものである。即ち、極めて多くのポリビニルアルコール(PVA)微結晶及びポリビニルアルコール(PVA)とポリエチレングリコール(PEG)間のコンプレックスの形成により架橋密度の大きな架橋構造を持ち、この様な架橋密度が高い事は延伸による分子間のずり変形を起こりにくくし、有効に非晶鎖が配向する事を可能とし、乾燥により配向が固定される。この様な延伸固定後の乾燥試料が吸水すると、配向非晶鎖がエントロピー弾性を示し収縮すると考えられる。

【0020】本発明のゲル乾燥物あるいは延伸乾燥物からなる形状記憶材料、特に繊維は、吸水速度が極めて速く吸水率も自重の約4倍を超える。この高吸水性もまた数 $\mu\text{m}$ のオーダーの三次元的な蜂の巣構造が水分を多量に、急速に吸収する事を可能にしていると考えられる。

【0021】更に、極細繊維、粉末は表面積が大きいため上記の高吸水性を一層向上させ、おむつ、生理用品等の吸水剤としても利用可能である。吸水により収縮するので後処理も容易になるとの利点もある。2軸延伸したフィルム、シート等についても同様である。

【0022】

【実施例】次に、実施例を挙げて本発明を更に説明する。なお、下記実施例において、含水率は次の定義による。

【0023】

【数1】

$$\text{吸水率 (\%)} = \frac{\text{吸水ゲル}-\text{ゲル乾燥物}}{\text{ゲル乾燥物}} \times 100$$

【0024】実施例1

1. 繊維の作成

50 a) 紡糸液の作成

ポリビニルアルコール (PVA) はPVA-120 (クラレポバル) ケン化度99.85%重合度1200の粉末状PVAを使用した。ポリエチレングリコール (PEG) は和光純薬 (株) 製PEG4000、平均分子量3000のものを使用した。

【0025】ブレンドには耐圧硝子工業 (株) 製、簡易化学反応装置 (TEM-V1000型) を使用した。この装置にブレンド水溶液が20wt%、ポリビニルアルコールとポリエチレングリコールの混合比が80:20になるように各粉末と蒸留水を入れる。中の温度と圧力が150℃になるまで攪拌しながら昇温していく。目標温度に達した後、電源を切り50℃まで温度を下げ紡糸液とした。

【0026】b) ゲル紡糸による中空糸の作製

イ) 紡糸条件

ノズル 外径…2.0mm 内径…0.7mm

凝固液 ……メタノール (99.6%含有) (-50℃)

【ドライアイス】

内液 ……メタノール (99.6%含有) (-40～-30℃) 【ドライアイス】

押出圧力 ……+1kg/mm<sup>2</sup>。

【0027】ロ) 紡糸方法

中空部分を作るために、予め内液を自由落下させ、続いて紡糸水溶液を紡糸浴中から約1kg/mm<sup>2</sup>で-50℃の凝固浴中に押し出し、急冷によって固化させ、その\*

表 - 1

\*後徐々に解凍し、水に戻し中空糸を作成した。次いで、作成した中空糸を室温で24時間風乾し高分子ブレンドヒドロゲル乾燥物を得た。

【0028】また、作成した中空糸を3倍に延伸固定後、室温で24時間風乾し高分子ブレンドヒドロゲル延伸乾燥物からなる形状記憶材料を得た。

【0029】中空糸のサイズはノズルの外径と内径、押出圧力を替えることにより変化させることも出来る。

【0030】中空糸を作成したいときは内液を流さず紡糸すれば容易に得ることが出来る。極細繊維は、マイナス数十℃のメタノール中にジェット紡糸し、乾燥すれば簡単に得られる。このような極細繊維を得るための装置は紡糸の際のノズル部に高速で空気を流すことにより達成される。ジェット紡糸の際、紡糸口のサイズは直径250μm、窒素ガス圧11kg/cm<sup>2</sup>、伸長用の吹き出し空気流量9m<sup>3</sup>/hrで-50℃のメタノール中に紡糸し、直径4μmの繊維を得ることが出来る。

【0031】〔試験例1〕実施例1で作成した高分子ブレンドヒドロゲル乾燥物及び高分子ブレンドヒドロゲル延伸乾燥物からなる形状記憶材料を水中に浸漬した際の吸水率 (%) 及び伸長率 (%) 収縮率 (%) を表1、表2に示した。

【0032】

【表1】

高分子ブレンドヒドロゲル乾燥物					
時間 (min)	10	30	60	90	120
吸水率 (%)	254	344	405	419	417
伸長率 (%)	32	36	38	38	38

【0033】

※ ※ 【表2】

表 - 2

高分子ブレンドヒドロゲル延伸乾燥物からなる形状記憶材料					
時間 (min)	10	30	60	90	120
吸水率 (%)	334	374	406	425	430
収縮率 (%)	38	43	43	43	43

【0034】高分子ブレンドヒドロゲル乾燥物及び高分子ブレンドヒドロゲル延伸乾燥物からなる形状記憶材料ともに急速に含水し、その後も継続的に吸水した。また、高分子ブレンドヒドロゲル乾燥物は吸水することにより30～40%膨潤した。

【0035】一方、高分子ブレンドヒドロゲル延伸乾燥物からなる形状記憶材料は吸水すると約40%収縮し、もとの形状に近づいた。

★【0036】〔試験例2〕乾燥前のゲル状態でX線回折強度の散乱角依存性を調べると、水によるハローに加え、20°付近にPVA微結晶による回折が僅かに観測されPVA微結晶が架橋点の役割を果たしていることが分る。

【0037】ゲルの溶解挙動をDSCにより調べると、PVA微結晶による溶解が60℃付近に現れ、更に高温側にも溶解ピークが観測される。この高温側のピークは

7

PVAとPEG間で形成されたコンプレックスの溶解によるものと予想され、これもまた架橋点の役割を果たしていると考えられる。

【0038】ゲルの凍結乾燥物のX線回折写真には、PVA微結晶による回折リングが現れ、繊維化の際に配向は起こらないことが分る。結晶化度は48(%)で、ブレンドフィルムの約2倍の値であった。

【0039】

【発明の効果】以上述べたように、本発明は500～4,000の重合度及び90%以上のケン化度を有する  
 $-(CH_2-CH(OH))-$ の繰り返し単位を主とし

10

8

て有するポリビニルアルコールと、その他の水溶性高分子との高濃度混合水溶液を、水蒸気の存在下に1.2～5.0気圧の圧力で105～150℃の温度に保持することにより得られる強靱なゴム状を呈する高含水高分子ブレンドヒドロゲルの乾燥物及び延伸乾燥物からなる形状記憶材料であるから、吸水に優れ、吸収した水を高分子との結合水とするため弾性に優れ、特に延伸乾燥物からなる形状記憶材料は吸水により、収縮するので、おむつ、生理用品、携帯用トイレ等の吸水剤、シール材、親水性のコート材、保水材、アクチュエーター等として有用である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C08L 29/04

識別記号

LGS

LGT

LGU

LGX

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

// D01F 6/14

6/50

A

Z

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-216101

(43)Date of publication of application : 15.08.1995

(51)Int.Cl.

C08J 3/24  
A61L 15/60  
A61L 27/00  
B01J 13/00  
C08L 29/04  
C08L 29/04  
C08L 29/04  
C08L 29/04  
// D01F 6/14  
D01F 6/50

(21)Application number : 04-126042

(71)Applicant : TERUMO CORP

NAKURA MASANORI

(22)Date of filing : 19.05.1992

(72)Inventor : NAKURA MASANORI

TAKAHARA KAZUAKI

## (54) NEW HIGHLY WATER-ABSORPTIVE SHAPE-MEMORIZING MATERIAL

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To improve speed of water absorption, rate of water absorption and light transmittance by agglomerating a high concn. mixed water soln. contg. a specified PVA and other water-soluble high polymer, dehydrating it and swelling it again with water.

**CONSTITUTION:** A PVA with a degree of polymn. of 500-4,000, a degree of saponification of 90% or higher and a repeating unit of (CH<sub>2</sub>-CH(OH)) in an amount of 85-60wt.% and 15-40wt.% other water-soluble polymer with a wt. average MW of 1,000-300,000 are dissolved in water to obtain a high concn. mixed water soln. with a concn. of 8-40wt.%. An agglomeration is obtd. by heating and pressurizing this water soln. in an autoclave in the presence of steam, under a pressure of 1.2-5.0atm. at 105-150°C for 30-120 min. After this agglomerate is dried in air and is dehydrated, it is swollen again with water to obtain a dried product of a strong rubbery polymer blend hydrogel. After this dried product is uniaxially or biaxially drawn, it is fixed under the drawn condition and is dried to obtain a shape-memorizing material.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

19.04.1999



[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3165734

[Date of registration] 02.03.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## CLAIMS

---

### [Claim(s)]

[Claim 1] The polyvinyl alcohol which mainly has the repeat unit of  $-(CH_2-CH(OH))-$  which has the polymerization degree of 500-4,000, and 90% or more of the degree of saponification, The dry matter of the macromolecule blend hydrogel which presents the shape of tough rubber acquired by re-swelling a high concentration mixed-water solution with other water soluble polymers with water after holding in temperature of 105-150 degrees C by the pressure of 1.2 to 5.0 atmospheric pressure under existence of a steam and dehydrating the aggregate obtained.

[Claim 2] Configuration storage material which consists of an extension dry matter of the macromolecule blend hydrogel which presents the shape of tough rubber acquired by holding the high concentration mixed-water solution of the polyvinyl alcohol which mainly has the repeat unit of  $-(CH_2-CH(OH))-$  which has the polymerization degree of 500-4,000, and 90% or more of the degree of saponification, and other water soluble polymers in temperature of 105-150 degrees C by the pressure of 1.2 to 5.0 atmospheric pressure under existence of a steam.

---

[Translation done.]

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the configuration storage material which consists of a macromolecule blend hydrogel dry matter and an extension dry matter of a macromolecule blend hydrogel. When it states in detail, it is related with the configuration storage material which consists of a macromolecule blend hydrogel extension dry matter contracted in case a macromolecule blend hydrogel dry matter with a high water absorption with a very quick water absorption speed and water absorption speed are very quick, and a water absorption is high and it is water absorption.

[0002]

[Description of the Prior Art] It is known by repeating the high concentration solution of polyvinyl alcohol, and freezing and thawing conventionally, that a tough high water hydrogel can be manufactured (JP,57-130,543,A). When [ this ] the cause of tough hydrogel formation mainly repeats a freeze and defrosting, the moisture child between polyvinyl alcohol molecules changes to bound water, and it is also known that this has played the role of the point in a hydrogel constructing a bridge. The use as a wide range biomaterial is being presented with this kind of tough high water hydrogel.

[0003] moreover, polyvinyl alcohol solution -- other water soluble polymers -- the bottom of atmospheric pressure -- and 17th volume the 273of [polymer chemistry -278(1960)] by which it is also known that gel will be formed by mixing at the temperature of 100 degrees C or less However, the attempt which uses the gel manufactured by doing in this way as solid material is not made at all. While aiming at manufacturing macromolecule blend fiber, gel generates the reason, and this gel is considered because it was considered the thing with it better [ not to be formed ] for the spinning solution of fiber.

[0004] Moreover, this invention persons are high water in already blending the water soluble polymer of polyvinyl alcohol and others under heating pressurization, and found out that the polyvinyl alcohol system blend gel of high elasticity could be obtained (JP,3-161046,A), and suggested the use to the thin film for artificial skins, a soft contact lens, or an artificial joint.

[0005] However, development of the further usage of the heating pressurization macromolecule blend hydrogel which has useful properties, such as tough rubber elasticity, high water nature, light-transmission nature, and oxygen permeability, was desired.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, the purpose of this invention is to offer the new practical use method of a heating pressurization macromolecule blend hydrogel of having useful properties, such as tough rubber elasticity, high water nature, light-transmission nature, and oxygen permeability.

[0007]

[Means for Solving the Problem] The polyvinyl alcohol which mainly has the repeat unit of  $-(CH_2-CH(OH))-$  in which these purposes have the polymerization degree of 500-4,000, and 90% or more of the degree of saponification, A high concentration mixed-water solution with other water soluble polymers is held in temperature of 105-150 degrees C by the pressure of 1.2 to 5.0 atmospheric pressure under existence of a steam. It is attained after dehydrating the aggregate obtained by this invention which consists of dry matters of the macromolecule blend hydrogel which presents the shape of tough rubber acquired by re-swelling with water. these purposes Polyvinyl alcohol which mainly has the repeat unit of  $-(CH_2-CH(OH))-$  which has the polymerization degree of 500-4,000, and 90% or more of the degree of saponification again A high concentration mixed-water solution with other water soluble polymers is held in temperature of 105-150 degrees C by the pressure of 1.2 to 5.0 atmospheric pressure under existence of a steam. It is attained after dehydrating the aggregate obtained by this invention which consists of configuration storage material which consists of an extension dry matter of the macromolecule blend hydrogel which presents the shape of tough rubber acquired by re-swelling with water.

[0008] The mixing ratios of this invention of this polyvinyl alcohol and these water soluble polymers of other are 85:15-60:40 again. It is the configuration storage material which consists of the dry matter or extension dry matter of a macromolecule blend hydrogel.

[0009] this invention is a configuration storage material which the weight average molecular weight of the water soluble polymer of further these others becomes from the dry matter or extension dry matter of a macromolecule blend hydrogel which is 1,000-300,000.

[0010] this invention is a configuration storage material which consists of the dry matter or extension dry matter of macromolecule gel these water soluble polymers [ whose ] of other are a polyethylene glycol, a polyamino acid, or its salt again.

[0011] the polyvinyl alcohol currently used by this invention -- polymerization degree 500-4,000 -- preferably, it is 1,300-1,700 most preferably, and the degrees of saponification are 1,000-2,000, and the thing that is 95% or more preferably and mainly comes to have the repeat unit of  $-(CH_2-CH(OH))-$  90% or more

[0012] As other water soluble polymers mixed by this polyvinyl alcohol, there are nature, such as polyamino-acid salts, such as a polyethylene glycol, a polyacrylic acid or its salt, an acrylic-acid-acrylamide copolymer or its salt, the poly allylamine, a polyacrylamide, and a poly-glutamic-acid salt, an alginate, a pectic acid, and a carboxymethyl cellulose, or a carboxylate of a semisynthesis, a polyvinyl pyrrolidone, etc., for example. these water soluble polymers -- weight average molecular weight -- 1,000-300,000 -- it is 2,000-200,000 preferably the weight ratio of this polyvinyl alcohol and these water soluble polymers of other -- 85:15-60:40 -- it is 80:20-70:30 preferably namely, this weight ratio -- being out of range -- if -- the shape of rubber -- it is because the yield of a macromolecule blend hydrogel becomes low Although the mixture of these polyvinyl alcohol and other water soluble polymers is used as solution, the concentration is 10 - 35 % of the weight preferably eight to 40% of the weight.

[0013] The reason for making concentration of polyvinyl alcohol solution high in this invention is to make it the great portion of water which exists the mixing ratio of polyvinyl alcohol and water turn into bound water, and to make the crosslinking density between macromolecules increase by this. Consequently, it is expected that amorphous rubber-ization is promoted.

[0014] Manufacture of a high water macromolecule blend hydrogel is as being shown in JP,3-161046,A. namely, the mixed-water solution of the predetermined concentration of polyvinyl alcohol and other water soluble polymers -- making -- subsequently -- this mixed-water solution -- an autoclave -- putting in -- 1.2 to bottom of existence of steam 5.0 atmospheric pressure -- desirable -- 1.5 to 3.7 atmospheric pressure -- and 105-150 degrees C is preferably performed at the temperature of 110-140 degrees C for 30 to 120 minutes by carrying out heating pressurization for 45 - 90 minutes preferably

[0015] In this invention, the reason using an autoclave, i.e., the reason for carrying out pressurization heating under existence of a steam High concentration polyvinyl alcohol solution sets under atmospheric pressure. As opposed to what it is hard to dissolve even if it heats to near 100 degree C which is the boiling point of water It is because it becomes possible to make it dissolve elevated-temperature high pressure, then easily by using an autoclave. And in case other water soluble polymers are blended to polyvinyl alcohol again, it is also because make both counter diffusion easy, the complex between macromolecules by the firm interaction between macromolecules is made to form and the role of the point constructing a bridge can be played in this complex. It is thought that a tough rubber-like macromolecule blend hydrogel is formed of the synergistic effect of these operations.

[0016] The dry matter of the macromolecule blend hydrogel of this invention is obtained by drying for example, air-drying the macromolecule blend hydrogel created as mentioned above by the well-known dryness method. Moreover, the configuration storage material which consists of an extension dry matter of the macromolecule blend hydrogel of this invention fixes the created macromolecule blend hydrogel by the well-known method in one shaft or the state where carried out biaxial extension and it extended, and is obtained by drying by the well-known dryness method. Thus, the configuration storage material which consists of the macromolecule blend hydrogel dry matter and extension dry matter which are obtained can process various configurations. For example, a tabular, FU It can be made the shape of

IRUMU, a filamentose, a hollow filament, powder, etc.

[0017] When making it the shape of a hollow filament, it is obtained by carrying out heating pressurization of the mixed-water solution of the predetermined concentration of polyvinyl alcohol and other water soluble polymers as mentioned above, carrying out spinning of the obtained solution and swelling it with water, and use to the demarcation membrane for matter transparency or an artificial blood vessel is also possible. If it carries out under extension fixation and will let water flow after molding as a dialyzer in order for contraction to arise in the case of water absorption and to return to the configuration of a basis in case this hollow filament is dried, there is also no slack by swelling and it is convenient.

[0018] And this hollow fiber can remove the granular object of quite big size with the nest-like structure of the bee of mum order.

[0019] Since it contracts by water absorption as mentioned above and the dry matter after extension fixation shows the configuration of a basis, the use as an actuator is also possible for it. The cause of such contraction originates in the structure of gel. That is, it has the big structure of cross linkage of crosslinking density by formation of the complex between very many polyvinyl alcohol (PVA) microcrystals and polyvinyl alcohol (PVA), and a polyethylene glycol (PEG), that such crosslinking density is high enables an amorphous chain to make it hard to happen and to carry out orientation of the shearing deformation between the molecules by extension effectively, and orientation is fixed by dryness. If the dried sample after such extension fixation absorbs water, it will be thought that an orientation amorphous chain shows entropy elasticity and contracts.

[0020] Water absorption speed is very quick and the configuration storage material which consists of the gel dry matter or extension dry matter of this invention, especially fiber exceed about 4 times of a self-weight also for a water absorption. It is thought that this high absorptivity also enables the three-dimensions-honeycombed structure of several micrometers order to absorb moisture quickly so much.

[0021] Furthermore, since super-thin fiber and powder have the large surface area, they can raise the above-mentioned high absorptivity further, and they can be used also as water absorption agents, such as a diaper and sanitary items. Since it contracts by water absorption, there are after treatment and an advantage that it becomes easy. The same is said of a film, a sheet, etc. which carried out biaxial extension.

[0022]

[Example] Next, an example is given and this invention is explained further. In addition, in the following example, a water content is based on the next definition.

[0023]

[Equation 1]

$$\text{吸水率 (\%)} = \frac{\text{吸水ゲル-ゲル乾燥物}}{\text{ゲル乾燥物}} \times 100$$

[0024] example 11. the 99.85% polymerization degree 1200 of the degrees of PVA-120 (Kuraray poval) saponification of the creation polyvinyl alcohol (PVA) of the creation a spinning solution of fiber is powdered -- PVA was used The polyethylene glycol (PEG) used the thing of Wako Pure Chem PEG4000 and average molecular weight 3000.

[0025] The product made from Proof-pressure Glass Industry and simple chemical reaction equipment (transverse electromagnetic-V1000 type) were used for the blend. Each powder and distilled water are put in so that it may be set this equipment by blend solution and the mixing ratio of polyvinyl alcohol and a polyethylene glycol may be set to 80:20 20wt(s)%. The temperature up is carried out stirring until inner temperature and an inner pressure become 150 degrees C. After reaching target temperature, the power supply was shut off, temperature was lowered to 50 degrees C, and it considered as the spinning solution.

[0026] b) Production I spinning condition nozzle of the hollow filament by gel spinning Outer diameter - 2.0mm Bore -- 0.7mm solidification liquid .... Methanol (-50 degrees C) (99.6% content) [dry ice]

Inner liquid .... Methanol (-40--30 degree C) (99.6% content) [the Dreier chair]

Extrusion pressure .... +1kg/mm<sup>2</sup>.

[0027] b) In order to make a part for the spinning method centrum, carry out free fall of the inner liquid beforehand, continue, and it is spinning solution about 1kg/mm out of a spinning bath 2 Extruded in the -50 degree C coagulation bath, and it was made to solidify by quenching, thawed gradually after that, and returned to water, and the hollow filament was created. Subsequently, the created hollow filament was air-dried at the room temperature for 24 hours, and the macromolecule blend hydrogel dry matter was obtained.

[0028] Moreover, the configuration storage material which air-dries the created hollow filament after extension fixation and at a room temperature 3 times for 24 hours, and consists of a macromolecule blend hydrogel extension dry matter was obtained.

[0029] The size of a hollow filament can also be changed by changing the outer diameter of a nozzle, a bore, and an extrusion pressure.

[0030] If spinning of the inner liquid is poured and carried out to create solid thread, it can obtain easily. Super-thin fiber will be simply obtained, if jet spinning is carried out and it dries in the methanol of 10 degrees C of minus numbers. The equipment for obtaining such super-thin fiber is attained by passing air in the nozzle section in the case of spinning at high speed. In the case of jet spinning, spinning of the size of a spinning nozzle can be carried out into a -50 degree C methanol by 3/hr the diameter of 250 micrometers, nitrogen gas pressure 11 kg/cm<sup>2</sup>, and 9m of blowdown air flow rates for extension, and it can obtain fiber with a diameter of 4 micrometers.

[0031] [Example 1 of an examination] The water absorption at the time of the configuration storage material which consists of the macromolecule blend hydrogel dry matter and macromolecule blend hydrogel extension dry matter which were created in the example 1 being immersed underwater (%), and the rate (%) contraction of extension (%) were shown in Table 1 and Table 2.

[0032]

[Table 1]

表 - 1

高分子ブレンドヒドロゲル乾燥物					
時 間 (min)	10	30	60	90	120
吸水率 (%)	254	344	405	419	417
伸長率 (%)	32	36	38	38	38

[0033]

[Table 2]

表 - 2

高分子ブレンドヒドロゲル延伸乾燥物からなる形状記憶材料					
時 間 (min)	10	30	60	90	120
吸水率 (%)	334	374	406	425	430
収縮率 (%)	38	43	43	43	43

[0034] The water of the configuration storage material which consists of a macromolecule blend hydrogel dry matter and a macromolecule blend hydrogel extension dry matter was carried out quickly, and, also after that, it absorbed water continuously. Moreover, the macromolecule blend hydrogel dry matter was swollen 30 to 40% by absorbing water.

[0035] On the other hand, when it absorbed water, it contracted about 40%, and the configuration

storage material which consists of a macromolecule blend hydrogel extension dry matter approached the configuration of a basis.

[0036] [Example 2 of an examination] When the diffusion angle dependency of X diffraction intensity is investigated by the gel state before dryness, it turns out that in addition to the halo by water diffraction by the PVA microcrystal was slightly observed near 20 degree, and the PVA microcrystal has played the role of the point constructing a bridge.

[0037] If DSC investigates the dissolution behavior of gel, the dissolution by the PVA microcrystal will appear near 60 degree C, and a dissolution peak will be observed further also at an elevated-temperature side. It is expected that the peak by the side of this elevated temperature is based on the dissolution of the complex formed between PVA and PEG, and it is thought that this has also played the role of the point constructing a bridge.

[0038] The diffraction ring by the PVA microcrystal appears, and in case it is fiber-ization, it turns out that orientation does not happen at the X-ray diffraction photograph of the freeze-drying object of gel. Degree of crystallinity was 48 (%) and was twice [ about ] the value of a blend film.

[0039]

[Effect of the Invention] The high concentration mixed-water solution of the polyvinyl alcohol which mainly has the repeat unit of  $-(CH_2-CH(OH))-$  which has the polymerization degree of 500-4,000 and 90% or more of the degree of saponification by this invention like described above, and other water soluble polymers is held in temperature of 105-150 degrees C by the pressure of 1.2 to 5.0 atmospheric pressure under existence of a steam. Therefore, since it is the configuration storage material which consists of the dry matter and the extension dry matter of a high water macromolecule blend hydrogel which present the shape of tough rubber acquired and especially the configuration storage material that is excellent in elasticity and consists of an extension dry matter is contracted by water absorption in order to excel in water absorption and to use the absorbed water as bound water with a macromolecule, it is useful as water-absorption agents, such as a diaper, sanitary items, and a portable toilet, a sealant, hydrophilic coat material, water-retention material, a

---

[Translation done.]